Vorkommen und Nachweis von Jod in einigen natürlichen Salzmineralien.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt

von

Karl Kraze

aus Berlin.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Halle a. S.

Buchdruckerei des Waisenhauses.

1909.

Referent: Herr Geheimrat Prof. Dr. Volhard.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1908 bis Juli 1909 in dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Halle a. S. auf Anregung und unter Beratung des Vorstehers dieses Instituts, Herrn Professor Dr. E. Erdmann ausgeführt.

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. E. Erdmann an dieser Stelle für seine Bemühungen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Meinem lieben Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0120

Die natürlichen Salzmineralien werden vielfach als durch Verdunstung von Meerwasser entstanden betrachtet.

Daß Jod einen regelmäßigen Bestandteil des Meerwassers bildet, ist seit langem bekannt. Zuerst 1812 durch den Salpetersieder Courtois im Varec, der Asche von Meerestangen entdeckt[1]), wurde das neue Halogen sodann in verschiedenen pflanzlichen und tierischen Meeresprodukten, in Fucusarten, Spongien, Austern aufgefunden.

Bis zum Jahre 1825 konnte man es im Seewasser selbst jedoch nicht entdecken[2]), so daß Berzelius hierüber seiner Verwunderung Ausdruck gab.[3])

Aber schon im gleichen Jahre gelang Balard[4]) der Nachweis von Jod im Wasser der Salinen des Mittelländischen Meeres, Pfaff und van der Smissen[5]) wiesen es in der Ostsee nach, Marchand[6]) in Meerwasser, „welches im Ärmelkanal 2 Meilen vor dem Hafen von Fécamp auf hoher See“ geschöpft war.[7])

Aus neuerer Zeit datieren die Untersuchungen von J. Köttsdorfer[8]), welcher in 50 l Wasser des Adriatischen Meeres 1 mg Jod fand, ein Wert, der von Dittmar[9]) für Ozeanwassserproben der Challenger-Expedition 1874 bestätigt wurde. Auffallenderweise hatte Marchand 400mal so viel Jod (9,44 mg Jodnatrium im Liter) gefunden.

---

1) Gay-Lussac, Ann. Chim. **88**, 311, 319 (1813) und **91**, 5 (1814).

2) Boussingault, Ann. chim. phys. (2) **30**, 91 (1825).

3) In seinem Lehrbuch der Chemie, übersetzt von Wöhler, heißt es (1. Bd. S. 254 (1825): „Daß sich Jod, als einer der einfachen Körper betrachtet, in organischen Körpern findet, ohne in denjenigen zu sein, von welchen jene zu ihrem Wachstum die Urstoffe nehmen, verdient gewiß der Gegenstand genauer Untersuchungen zu werden.“

4) Ann. chim. phys. (2) **28**, 178 (1825).

5) Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. **45**, 378 (1825).

6) Journ. Pharm. Chim. (4) **1**, 381 (1865) Fußnote.

7) Eine vollständigere Zusammenstellung der Literatur über Jod findet sich in Moissan, Traité de chimie minerale I, 151ff. — Für die älteren Arbeiten: Sigwart, Jahresh. d. Vereins f. vaterländ. Naturkunde in Württemberg **9**, 43 (1853).

8) Zeitschr. f. analyt. Chem. **17**, 305 (1878).

9) Report of the scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger I, 89.

Die sorgfältigsten Bestimmungen und genauesten Angaben über die Art des Vorkommens von Jod im Meerwasser sind von Armand Gautier[1]) gemacht worden, der sowohl Wasser des Atlantischen Ozeans wie des Mittelmeers, aus verschiedenen Tiefen geschöpft, untersuchte. Er fand, daß das Jod in dreifacher Form im Meerwasser vorhanden ist: Der Hauptmenge nach in löslicher organischer Bindung, ferner in unlöslicher organischer Bindung im Plankton (Tier- und Pflanzenresten, Diatomeen), und in größerer Tiefe als Jodid der Alkalien und alkalischen Erden. Die Gesamtmenge bestimmte er zu 2,246 bis 2,38 mg im l.

Wenn nach Gautier mehr als die hundertfache Menge Jod im Meerwasser vorhanden ist, als Köttsdorfer und Dittmar fanden, so ist der Grund darin zu sehen, daß letztere nur das anorganisch gebundene Jod bestimmt haben.

Wie im Meerwasser, so ist auch in Gesteinen, die aus dem Meere abgesetzt sind, Jod festgestellt worden. So fand es Lembert[2]) im Jurakalk des Mont d'Or bei Lyon und in den Kalksteinbrüchen bei Montpellier, aber nur in solchen Schichten, die reich an fossilen Resten waren. Sigwart[3]) entdeckte es in den Liasschiefern von Balingen in Württemberg, Grüneberg[4]) in den Phosphoriten der Lahngegend, Kuhlmann[5]) in französischen Phosphoriten der Gegend von Montauban, Rivier und Fellenberg[6]) im Dolomit von Saxon (Kanton Wallis), Genteles[7]) im Tonschiefer von Latorp.

Hinsichtlich des Steinsalzes findet sich in den Hand- und Lehrbüchern die Angabe, daß sich fast in jedem Steinsalze Spuren von Jod nachweisen ließen.[8]) Diese Angabe beruht auf zwei alten Veröffentlichungen von Fuchs[9]) und von Henry.[10]) Der erstere sagt: „daß die

---

1) Compt. rend. **128**, 1069; **129**, 9 (1899).

2) Journ. Pharm. Chim. (3) **19**, 240 (1851).

3) Jahresh. d. Vereins f. vaterländ. Naturkunde in Württemberg **9**, 58 (1853).

4) Nach Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager (1877) S. 37. cf. Wagners Jahresber. **1873**, 303. — Compt. rend. **75**, 278 (1872).

5) Compt. rend. **75**, 1678 (1872). Auch der „Staffelit" aus der Lahngegend enthält Spuren von Jod: Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie. 14. Aufl. S. 616 (1905).

6) Bull. Soc. Vaud. des sciences nat. **3**, 178 (1852/53) nach Jahresber. **1853**, 924.

7) Compt. rend. Akad. Stockholm **131** (1848). cf. Archives des sc. phys. et nat. (Genf) XI, 230. Chem. Gaz **46** (1850); alles zitiert nach Jahresber. **1849**, 251.

8) Vergl. z. B. Ladenburg, Handw d. Chem. **5**, 335 (1887). H. Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chem. (3 Aufl.) S. 308 (1902).

9) Krüger, Schweiggers Jahrb. Chem. Phys. **7**, 445 (1825).

10) Journ. Pharm. Chim. **14**, 245 (1848); Journ. f. prakt. Chem. **47**, 231 (1849).

Mutterlauge des Steinsalzes von Hall in Tirol mit Stärke, in scharfer Salpetersäure aufgelöst, eine blaue Farbe annimmt", wobei nicht klar ersichtlich ist, ob Quellwasser (Soole) von Hall oder festes Steinsalz untersucht wurde, ferner auch nicht feststeht, ob die verwendete Salpetersäure jodfrei war. Henry behauptet, daß in allen Steinsalzlagern etwas Jod enthalten sei. Man könne es aber nur finden, indem man zur Lösung des Salzes kaustisches Kali setzt, die Flüssigkeit konzentriert und „auf die Mutterlauge durch Stärke und Salpetersäure reagiert".

Diese Angaben sind nun ganz unzuverlässig, weil für die Reinheit der Reagentien keinerlei Garantie gegeben ist. Zwei Jahre nach Henrys Veröffentlichung wies Chatin[1]), später Macadam[2]) darauf hin, daß Pottasche und das daraus bereitete gereinigte kohlensaure und doppeltkohlensaure Kali Jod enthalten.[3]) Es muß nicht nur als möglich, sondern als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, daß auch das kaustische Kali Henrys jodhaltig war, und er in dem untersuchten französischen, deutschen, polnischen Steinsalz gerade soviel Jod fand, als er durch seine Reagentien hineingebracht hatte.

Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts war die Auffindung von Jodspuren in allen möglichen Substanzen gewissermaßen Mode geworden. Chatin und Marchand fanden es im Trinkwasser, in Süßwasserpflanzen, im Regen- und Schneewasser, selbst in der Luft.[4]) Und doch sagt Chatin, dessen Arbeiten nicht ohne lebhaften Widerspruch der wissenschaftlichen Fachwelt blieben: „Das Steinsalz und das Salz der Salinen des östlichen Frankreich sei fast vollständig frei von Jod, während das Chlornatrium der Salzgärten (marais salants) jodhaltig sei".

Die Frage des Jodgehaltes von Steinsalz ist hiernach als eine offene zu betrachten. Festgestellt ist nur, namentlich durch die Arbeit von Köttsdorfer[5]), daß im Seesalz Jod nachweisbar ist.

Vor allem war es auch eine wissenschaftlich bisher nicht entschiedene Frage, ob Jod in den gewaltigen Salzablagerungen der norddeutschen Tiefebene, bei deren Bildung die Mutterlauge bis zur Ausscheidung leichtlöslicher Kalium- und Magnesiumsalze verdunstet ist, vorkommt oder nicht. Bis in die jüngste Zeit haben alle Forscher,

---

1) Jahresber. **1850**, 269.

2) Jahresber. **1852**, 344.

3) Die erste diesbezügliche Angabe rührt von Preuß, Ann. **34**, 239 her, war aber unbeachtet geblieben.

4) Die umfangreiche Literatur hierzu siehe Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. Bd. 1, 2. Abt., S. 283 f.

5) l. c. Köttsdorfer untersuchte das Seesalz der Saline Pirano in Istrien.

welche sich mit chemischer Untersuchung der Kalisalze beschäftigt haben, das Vorhandensein von Jod verneint.

So erklärt F. Bischof[1]): „Jod ist noch nicht (in den Kalisalzen) festzustellen gewesen.“ — „Das absolute Fehlen von Jod in den Staßfurter Mutterlaugen ermöglichte es dem Fabrikanten, nebenbei aus der Not eine Tugend machend, den Chemikern völlig jodfreies Brom zu liefern, was bei der Bromgewinnung aus Kelp nicht möglich ist.“ — Ebenso sagt Ochsenius[2]) von den Flözen von Douglashall: „Bisher noch nicht beobachtet ist das Vorhandensein des auch in Staßfurt fehlenden Jods.“

Diese Angaben finden sich auch in den neueren Lehrbüchern der anorganischen Chemie. H. Erdmann[3]) z. B. sagt, daß die Kaliindustrie stets absolut jodfreies Brom zu liefern imstande ist, weil Jod in ihren Ausgangsmaterialien ganz fehle.

Als nun die Frage, wie es kommt, daß das Jod, das doch im Meerwasser vorhanden ist, ganz und gar nicht in den Zechsteinablagerungen gefunden werde, auf dem 3. Kalitage in Hildesheim 1907 durch Professor Rinne[4]) diskutiert wurde, ist Professor A. Frank[5]) in Charlottenburg mit der Behauptung hervorgetreten, daß die Kalisalze doch geringe Mengen von Jod enthielten. Er liefert hierfür aber keinen direkten analytischen Nachweis, sondern bezieht sich in allgemeiner Weise auf Erfahrungen, welche im Fabrikbetriebe bei Verarbeitung großer Mengen von Bromeisen oder Staßfurter Brom auf Brompräparate gemacht seien. Eine quantitative resp. prozentuale Feststellung des Jodgehalts im Brom der Kalisalze, geschweige denn in den letzteren selbst, habe nie stattgefunden.

Die Angaben Franks sind bisher nicht bestätigt worden, und man betrachtet sie gegenüber den vergeblichen Versuchen verschiedener Fachmänner, Jod direkt in Kalisalzen nachzuweisen, als nicht entscheidend für die vorliegende Frage.[6])

Prof. E. Erdmann hat mir daher die Aufgabe gestellt, um diese Frage zu bestimmter Lösung zu bringen, einige der wichtigsten Salzmineralien, insonderheit die Kalisalze, auf Jod zu prüfen, und für den

---

1) Die Steinsalzwerke bei Staßfurt (1875) S. 58 u. 87.

2) Die Bildung der Steinsalzlager (1877) S. 125.

3) Lehrb. d. anorg. Chem. (1904) S. 304.

4) Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1032 (1907).

5) Daselbst S. 1279.

6) Vergl. Precht und Feit nach Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 1693 (1908). Ferner Kubierschky, Die Deutsche Kaliindustrie, Halle a. S. 1907, 60 und Boeke, Zeitschr. f. Kristallographie, **45**, 388 (1908).

Fall des qualitativen Nachweises auch die quantitative Bestimmung zu versuchen. Die galizischen Salzablagerungen, ferner das französische Seesalz und lothringisches Steinsalz sollten auch mit in den Kreis der Untersuchung gezogen werden.

Alles erforderliche Untersuchungsmaterial habe ich durch Vermittelung von Prof. Erdmann erhalten, der diese Arbeit auch während ihres ganzen Verlaufes stets bereitwillig mit Rat und Tat unterstützt hat.

I. Untersuchungsmethode.

A. Prinzip.

Von vornherein war klar, daß große Mengen der zu untersuchenden Salze angewandt werden mußten, um das — wenn überhaupt — gewiß nur in Spuren vorhandene Jod nachweisen, oder gar seiner Menge nach bestimmen zu können. Andererseits war aber auch den zur Untersuchung anzuwendenden Salzmengen eine Maximalgrenze gezogen durch die in einem Laboratorium zur Verfügung stehenden Einrichtungen und durch den Zeitaufwand, den jede einzelne, mit sehr viel Material auszuführende Analyse verursacht. Die Salzmengen, welche ich zum Einzelversuch anwendete, hielten sich daher in den Grenzen von mindestens 1 kg bis höchstens 20 kg.

In diesen Salzmengen galt es nun, minimale Spuren von Jod bei Gegenwart überwältigender Mengen von Chlor aufzufinden. Unter diesen Umständen war es geboten, durch ein Konzentrationsverfahren das Jod erst anzureichern, bevor an einen direkten Nachweis gedacht werden konnte.

Bei den früheren Untersuchungen von Salzen, welche nur Spuren einer Jodverbindung enthalten, ist zur Konzentration des Jodgehaltes die Tatsache benutzt worden, daß die Jodide in starkem Alkohol viel leichter löslich sind, als die entsprechenden Chlorverbindungen. So empfiehlt Rose[1]) direktes Extrahieren des Salzgemenges mit wasserfreiem oder sehr starkem Alkohol, und ebenso schreibt Fresenius[2]) zur Bestimmung von Jod in Mineralwasser vor, eine größere Menge des letzteren bis nahe zur Trockne einzudampfen und die feuchte Salzmasse mit 96prozentigem Alkohol zu behandeln.

---

1) Handb. d. analyt. Chem. 6. Aufl. 1871 S. 623 u. 635.

2) Anleitg. z. qualit. Analyse **1896**, 213.

Dieses Verfahren hat auch Gautier bei seinen Versuchen mit Meerwasser benutzt. Es erschien indessen in meinem Falle wenig geeignet, da für jeden Einzelversuch sehr große Mengen Alkokol erforderlich gewesen wären, und da Chlormagnesium, welches in den zu untersuchenden Salzmineralien oft in sehr reichlicher Menge vorhanden war, in Alkohol nicht unbeträchtlich löslich ist. — Vielmehr bin ich dazu gelangt, die Anreicherung des Jods auf andere Weise zu bewirken: Einmal durch fraktionierte Kristallisation und sodann durch fraktionierte Fällung.

Das Verfahren der fraktionierten Kristallisation beruht darauf, daß die Jodide bei ihrer geringen Menge und ihrer den Chloriden gegenüber viel größeren Löslichkeit in der letzten Mutterlauge gelöst bleiben, und daß erhebliche Verluste an dem vorhandenen Jod jedenfalls nicht zu befürchten sind, wenn $^9/_{10}$ der Chloride durch Auskristallisieren aus der stets alkalisch gehaltenen Lösung entfernt werden und dadurch also die Substanzmenge z. B. bei Anwendung von 10 kg auf 1 kg reduziert wird.

Die weitere Anreicherung des Jods habe ich auf die zuerst von Wöhler[1]), später von Field[2]) festgestellte Tatsache gegründet, daß aus einer Lösung, welche gleichzeitig Chlor-, Brom- und Jodmetall enthält, durch Silbernitrat zuerst Jodsilber ausfällt, und erst dann die beiden andern Silberhalogenide folgen. Bei kräftigem Umrühren der auszufällenden Lösung muß also durch Eintragen einer geringen Menge Silbernitrat das gesamte Jod sich neben einer gewissen Menge Brom und Chlor in dem Niederschlag ansammeln, vorausgesetzt, daß eine dem vorhandenen Jod einigermaßen entsprechende Menge Silberniederschlag erzeugt wurde. Field gibt an, daß auch gefälltes Chlorsilber durch Digerieren mit einer jodhaltigen Lösung zersetzt werde. Erwärmt man eine Lösung von Jodkalium einige Stunden mit überschüssigem Chlorsilber, so finde man darauf in der Flüssigkeit keine Spur mehr von Jod. Dies Verfahren wird auch von Treadwell[3]) als die sicherste Trennung des Chlors von Brom und Jod für qualitativen Nachweis empfohlen.

Um einer vollständigen Ausfällung des Jodsilbers sicher zu sein, war die Silbernitratlösung stark zu verdünnen (auf 1 : 100) und langsam in die durch Rühren kräftig bewegte Lösung des Salzes einzutropfen. Auch schien es vorteilhaft, sowohl die letztere, wenn ihre Zusammen-

1) Poggend. Ann. 8, 95.
2) Chem. Soc. A. J. 10, 234, ref. Jahresber. 1857, 579.
3) Analyt. Chem. I, 250.

setzung es gestattete, wie auch die Silbernitratlösung ammoniakalisch zu machen und erst nach beendetem Eintropfen des Silbers anzusäuern.

Hinsichtlich der Menge Silbernitrat, welche erforderlich ist, konnten die sorgfältig ausgeführten Versuche von Fehling[1]) über Trennung von Brom und Chlor einen gewissen Anhalt geben. Nach ihm ist, wenn die Flüssigkeit in 100000 Gewichtsteilen 1 Teil Brom enthält, $^1/_{60}$ der zur vollständigen Fällung nötigen Silberlösung zu verwenden. Im vorliegenden Falle konnte es sich höchstens um eine Menge von 10 mg Jod in 10 l Salzlösung, d. h. um das Verhältnis 1 : 1000000 handeln; dazu kommt, daß sich durch das Verfahren Jod noch viel leichter und sicherer von Chlor trennen läßt, als Brom von Chlor.

Es genügten also offenbar sehr viel geringere Mengen Silberlösung, als Fehling angibt, zur vollständigen Ausfällung des Jods. Gar zu gering war das Fällungsmittel indessen nicht zu bemessen, damit der Silberniederschlag sich gut absetzte und das in der Flüssigkeit etwa fein suspendierte Jodsilber vollständig mit niederriß. Bei den ersten Probeanalysen wurde nur 0,5 g Silbernitrat auf 1 kg Salz zur Fällung angewandt, bei den späteren Versuchen aber 5 g.

Es galt nun weiter, das als Jodsilber abgeschiedene Jod wieder in lösliche Form zu bringen, um es entweder zu titrieren, oder kolorimetrisch zu bestimmen, oder aber mit Palladiumchlorür zu fällen.

Dies war am bequemsten zu erreichen durch Behandlung der Silberhalogenide mit Schwefelnatrium, welches auch die unlöslichen Silbersalze leicht zu Schwefelsilber und Natriumhalogenid umsetzt. Sodann braucht nur vom Schwefelsilber abfiltriert und der Überschuß des Schwefelnatriums durch Wasserstoffsuperoxyd zu Natriumsulfat oxydiert zu werden. Man erhält so, nachdem man das überschüssige Wasserstoffperoxyd durch Kochen zerstört hat, eine Lösung der drei Halogenide, in der das Jod durch eine der genannten Methoden nachgewiesen, bezw. bestimmt werden kann.

B. Praktische Ausführung.

Nachdem die von mir gewählte Methode ihrem Prinzip nach dargelegt worden ist, soll nun ihre praktische Ausführung beschrieben werden, wie sie sich aus einer Reihe von Versuchen, die als Probeanalysen dienten, als die beste ergeben hat.

Von den meisten Salzen, welche zur Untersuchung gelangten, wurden zwei verschiedene Analysen ausgeführt; eine unter Anwendung

1) Journ. f. prakt. Chem. **45**, 269.

von 1 kg, eine zweite unter Anwendung von 10 kg, zuweilen 20 kg Salz. Im ersten Falle wurde das Salz ohne weiteres unter Zusatz von etwas Ammoniak in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Silbernitrat gefällt, im zweiten hingegen zuvor die fraktionierte Kristallisation angewandt.

1. Fraktionierte Kristallisation.

Hierzu wurden 10 kg des Salzes je nach seiner Löslichkeit in 20—30 l destilliertem Wasser gelöst und die Lösung, durch Zusatz von einigen g reinstem[1]) kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht, ohne Rücksicht auf etwa ungelöste Teile von Ton, Kieselsäure, Anhydrit eingedampft. Der Zusatz von Kaliumkarbonat wird von Gautier[2]) angegeben; er hat den Zweck, der Möglichkeit vorzubeugen, daß die Lösung während des Eindampfens saure Reaktion annimmt, wie dies bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid durch Bildung von Magnesiumoxychlorid unter Abspaltung von Salzsäure leicht geschieht. Beim weiteren Einengen einer solchen sauren Lösung wären aber durch Zersetzung des Jodids Verluste an Jod zu befürchten.

Das Eindampfen der Salzlösung erfolgte unter häufigem Umrühren in großen Porzellanschalen von je 16 l Inhalt auf dem Volhardschen Gasofen. Hatte sich eine genügende Menge Salz ausgeschieden, so ließ ich erkalten, dekantierte, und saugte die auskristallisierte, zuvor in einer Reibschale fein zerriebene Salzmasse auf einem großen Nutschfilter von Porzellan ab. Sodann wurde das Salz durch wiederholtes Decken und Verrühren mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Die Mutterlauge wurde mit dem Waschwasser weiter bis zu neuer Salzausscheidung eingedampft und dieses Verfahren im ganzen etwa 4—6 mal wiederholt, bis die Endlauge einem Salzgehalt von etwa 1 kg entsprach, d. h. bei Steinsalzverarbeitung etwa 3 l, bei Chlormagnesiumsalzen etwa 2 l betrug. Je größer die Konzentration wurde, desto mehr Sorgfalt mußte auf das Auswaschen des ausgeschiedenen Salzes gelegt werden. Bei Chlormagnesium-haltigen Ausscheidungen wurde wegen der Leichtlöslichkeit dieses Salzes mit einer gesättigten Chlormagnesium-

1) Das Kaliumkarbonat wurde in folgender Weise auf seine Reinheit geprüft: 50 g wurden in Wasser gelöst, durch vorsichtigen Zusatz von verd. Schwefelsäure fast neutralisiert und die Lösung unter Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat auf ein kleines Volumen eingedampft. Diese Mutterlauge wurde mit aller Sorgfalt auf Jod geprüft, ohne eine Spur davon finden zu lassen.

2) Compt. rend. **128**, 1069, (1899).

lösung ausgewaschen, welche durch Wiederauflösen eines zuvor möglichst gut abgesaugten Teiles der Ausscheidung gewonnen war.

Die Endlauge wurde schließlich durch Verdünnen mit destilliertem Wasser auf 10 l gebracht und in derselben Weise weiter behandelt, wie bei den Analysen von 1 kg Salz, die im folgenden beschrieben werden.

2. Fraktionierte Fällung.

1 kg des Salzes wurde in gemahlenem Zustande, oder in Form erbsengroßer Stücke, in 4 l destilliertem Wasser, dem 20 ccm konz. Ammoniaklösung zugesetzt waren, kalt aufgelöst, die Lösung sorgfältig filtriert in eine 16 l fassende Porzellanschale gegeben und hier noch mit 6 l dest. Wasser verdünnt. Der Zusatz von Ammoniak geschah in der Absicht, das Chlor- und Bromsilber in Form der komplexen Verbindung $(AgNH_3)Cl$ bezw. $(AgNH_3)Br$ gelöst zu halten, um dadurch um so sicherer eine vollständige Fällung des Jods zu erreichen, da ja ammoniakalische Chlorsilberlösung mit löslichen Jodiden sofort eine Fällung von Jodsilber erzeugt.

War wenig Magnesiumsalz in der auszufällenden Lösung vorhanden, so wurde eine Abscheidung von Magnesiumhydroxyd durch Zusatz von etwas Salmiak vermieden. Handelte es sich aber um die Analyse z. B. von Carnallit, so wurde von einem Zusatz von Salmiak wegen der großen Menge vorhandenen Magnesiumsalzes abgesehen, vielmehr der durch Ammoniak entstandene Niederschlag mit abfiltriert. Das Filtrat war auch in diesem Falle infolge der Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds schwach alkalisch.

Um Staub usw. abzuhalten, wurde die Schale mit einer Glasplatte überdeckt, welche nur zwei Öffnungen für einen Tropftrichter und einen mechanisch betriebenen Glasrührer besaß. Der erstere wurde beschickt mit einer Lösung von 5 g Silbernitrat in 500 ccm dest. Wasser, dem 10 ccm einer 25 % igen Ammoniaklösung zugesetzt waren. Gleichzeitig mit dem Eintropfen der Silberlösung wurde das Rührwerk in Gang gesetzt und die Schale durch einen Gasofen allmählich erwärmt. Das Eintropfen nahm $^3/_4$ bis 1 Stunde in Anspruch; während der ganzen Zeit wurde die Flüssigkeit durch kräftiges Rühren in Bewegung gehalten. Gegen Ende des Eintropfens war die Temperatur auf 70—80° gestiegen.

Je nach dem größeren oder geringeren Gehalt an freiem Ammoniak blieb die Flüssigkeit bis zum Schluß des Eintropfens klar oder trübte sich während desselben. In jedem Falle wurde nach beendetem

Zutropfen von Silber verdünnte, etwa 3 %ige Salzsäure unter weiterem Umrühren in schneller Tropfenfolge zugefügt, bis die Lösung stark sauer reagierte.

Zuweilen, besonders wenn die Lösung viel Magnesiumsalze enthielt, konnte bemerkt werden, daß sich der entstandene Niederschlag beim Erwärmen teilweise wieder auflöste, eine Erscheinung, die darauf beruht, daß Chlorsilber in Lösungen der Alkali- und Erdalkalichloride etwas löslich ist.[1]) Durch Verdünnung mit Wasser läßt sich in solchem Falle das Chlorsilber wieder ausscheiden. Die Flüssigkeit wurde daher nach dem Ansäuern und nach Entfernung der Heizflamme durch langsame Zugabe von drei Liter Wasser verdünnt, wobei sie sich von neuem trübte.

Es sei bemerkt, daß die Ausfällung stets des Abends vorgenommen wurde, um eine Einwirkung des Tageslichtes möglichst abzuhalten.

Die Nacht hindurch überließ ich das Ganze der Ruhe und zog am andern Morgen die geklärte Lösung mittels eines Glashebers über dem am Boden befindlichen Niederschlage ab, welcher dann auf einem kleinen Filter gesammelt wurde. War die abgeheberte Lösung noch nicht vollständig klar, oder ließ eine Probe bei weiterer Verdünnung noch eine Trübung auftreten, so wurde sie unter erneuter Zugabe von destilliertem Wasser nochmals auf 60° erwärmt. Der nach dem Absitzen durch Dekantieren wie oben gewonnene, meist sehr geringe Rest des Niederschlages wurde mit der Hauptmenge auf dem Filter vereinigt und der gesamte Niederschlag sorgfältig ausgewaschen.

3. Weiterverarbeitung des Silberniederschlags.

Der Niederschlag wird mit Filter in einem kleinen Becherglas mit einer Lösung von reinem Schwefelnatrium (Merck) in 20—30 ccm destilliertem Wasser übergossen und eine Stunde lang auf dem Wasserbade digeriert. Dabei muß von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab gut umgerührt werden, bis alle hellen Partikel verschwunden sind und der Niederschlag gleichmäßig schwarz erscheint. Nach beendeter Umsetzung wird die Lösung auf 70—80 ccm verdünnt und über Nacht stehen gelassen. Am Morgen hat sich dann der Niederschlag zusammengeballt und abgesetzt. Er wird zusammen mit den Filterresten abfiltriert und mit warmem Wasser, dem etwas Schwefelnatrium zugesetzt ist,

---

1) Ditte, Ann. chim. phys. (5) **22**, 551 (1881). Vogel, Chem. Centr. **5**, 578 (1874). Namentlich Magnesiumchlorid löst Chlorsilber infolge Bildung einer löslichen Doppelverbindung: Valenta, Monatsh. f. Chem. **15**, 249.

ausgewaschen. Unterläßt man den Zusatz von Schwefelnatrium, so geht leicht ein Teil des Niederschlages durchs Filter. Dies ist trotzdem nicht immer zu vermeiden. In solchem Falle muß man durch langsames Erhitzen auf 60° den fein suspendierten Niederschlag zum Absitzen bringen und die Lösung durch nochmaliges Filtrieren vollkommen klären.

Die Oxydation des überschüssigen Schwefelnatriums wird mit Natriumsuperoxyd oder besser mit einer 30%igen Wasserstoffsuperoxydlösung (Perhydrol von Merck) in alkalischer Lösung vollzogen. Zu diesem Zweck werden einige Tropfen Natronlauge sowie einige ccm[1]) des Perhydrol portionsweise hinzugefügt und bis zur völligen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds gekocht. Zuweilen trübt sich die Lösung vorübergehend durch Ausscheidung von Schwefel. Zum Schluß muß sie völlig klar sein und darf beim Ansäuern weder Geruch nach Schwefeldioxyd, noch Trübung (von Schwefel) auftreten lassen. Dann kann man sicher sein, daß die Oxydation beendet, d. h. das Schwefelnatrium vollständig in Natriumsulfat übergeführt ist.

4. Nachweis und Bestimmung des vorhandenen Jods.

a) Kolorimetrische Bestimmung.

Die in oben beschriebener Weise erhaltene alkalische „Endlösung", die neben Natriumsulfat, Natriumchlorid und ev. auch Natriumbromid das gesamte Jod, ebenfalls an Natrium gebunden, enthält, wurde bis auf genau 50 ccm eingeengt. Davon wurden 10 ccm = $^1/_5$ des Ganzen abgemessen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zunächst ohne Zusatz von Natriumnitrit mit 1 ccm Schwefelkohlenstoff kräftig geschüttelt. Ist nämlich Jod vorhanden, so wird ein Teil desselben bei Oxydation mit starkem Wasserstoffsuperoxyd in Jodat übergeführt, welches dann mit unverändertem Jodid beim Ansäuern Jod in Freiheit setzt. Der Schwefelkohlenstoff zeigt also die rotviolette Jodfärbung. Durch Zusatz eines minimalen Körnchens Natriumnitrit wurde sodann versucht, ob die Intensität der Färbung sich noch erhöhte. Dabei ist zu bemerken, daß man mit dem Zusatz von Natriumnitrit sehr vorsichtig sein muß, da ich oftmals beobachten konnte, daß ein Überschuß von diesem Reagenz eine schwache Jodfärbung wieder zum Verschwinden brachte. Auch spielt die Gegenwart von Bromiden und Chloriden eine Rolle. Ich habe beobachtet, daß aus reinem Bromkalium Spuren von

1) Die Menge des Perhydrols richtet sich nach der Menge des angewandten resp. überschüssigen Natriumsulfids. Hat man von letzterem etwa 5 g verwandt, so wird man mit 10—12 ccm Perhydrol reichlich auskommen.

Brom durch Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung in Freiheit gesetzt werden, immerhin soviel, daß sich Schwefelkohlenstoff beim Schütteln damit deutlich gelb färbte. Geringe Jodfärbung kann hierdurch verdeckt werden.

Waren durch den Vorversuch die Bedingungen, welche die stärkste Jodfärbung ergaben, festgestellt, so wurde mit dem Hauptteil der Endlösung die kolorimetrische Bestimmung des Jods vorgenommen. Zur Herstellung der Vergleichsfarben diente eine Jodkaliumlösung, welche im Liter 0,0654 g reinstes, jodatfreies Jodkalium, bei 105—110° getrocknet, enthielt. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,05 mg Jod. Es konnte nun eine Skala von Jodfärbungen in 1 ccm Schwefelkohlenstoff aufgestellt werden, beginnend mit 0,01 mg Jod (entsprechend 0,2 ccm der Lösung) über 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,1 bis 1 mg Jod (aus 20 ccm der Lösung). Mit Hilfe dieser Farbenskala sind Unterschiede von $^1/_{100}$ mg Jod noch gut zu messen. Als unterste Grenze gelang es mir, noch 0,005 mg Jod in $^1/_2$ ccm Schwefelkohlenstoff deutlich zu erkennen.

b) Bestimmung als Palladiumjodür.

Die quantitative Bestimmung des Jods konnte natürlich nur dann geschehen, wenn seine Menge genügte, um es als Palladiumjodür zu wägen; sie wurde also auch nur bei solchen Salzmineralien vorgenommen, deren Jodgehalt als zur Wägung hinreichend bereits durch die Untersuchung von 1 kg Salz annähernd festgestellt war.

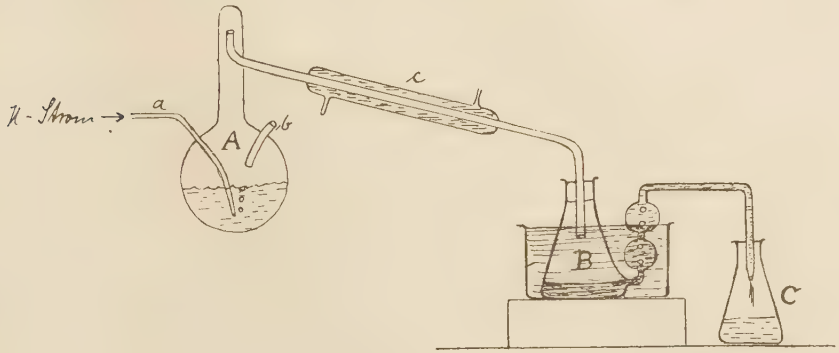
In diesen Fällen wurde die „Endlösung“ nicht bis auf 50 ccm eingedampft, sondern gleich mit Salzsäure angesäuert und zur Reduktion von etwa aus Jodat freigewordenem Jod (s. S. 15) mit einer geringen Menge wäßriger schwefliger Säure versetzt. Nachdem der Überschuß der letzteren durch Zusatz von etwas sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd beseitigt war, wurde zu der salzsauren Lösung eine genügende Menge Palladiumchlorürlösung gefügt, die in 100 ccm 5 g Palladium enthielt. Die Lösung färbte sich dunkelbraun, und nach zweitägigem ruhigem Stehen an einem warmen Ort setzte sich der schwarze Niederschlag von Palladiumjodür vollständig zu Boden. Er wurde durch einen Gooch-Tiegel abfiltriert und gewogen.

5. Trennung des Jod von Brom und Chlor durch Destillation.

Wenn der direkte Nachweis von Jod in 10 ccm der Endlösung nicht zu führen war oder wenn seine Schärfe durch die Gegenwart von Chlor und Brom beeinträchtigt wurde (vergl. a), habe ich die übrigen 40 ccm einer Destillation mit Ferrisulfat in saurer Lösung unterworfen,

um das Jod von den beiden andern Halogenen zu isolieren. Zuweilen gelang es mir dann, in dem völlig brom- und chlorfreien Destillat das Jod nachzuweisen, während es mir vorher, in 10 ccm der Endlösung, nicht gelungen war.

Die Destillation wurde in einem Glasapparate (siehe Figur) vorgenommen, an welchem jede Kautschuk- oder Korkverbindung vermieden war. In den Rundkolben *A* von 500 ccm Inhalt wurde durch den Rohransatz *b* die zu destillierende Lösung gegeben. Sodann wurde ein Überschuß einer Lösung von Ferrisulfat (Liquor Ferri sulfurici oxydati, Ph. G. Merck, 10% Fe enthaltend), mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, hinzugesetzt und das Rohr *b* zugeschmolzen. Das Destillationsrohr war von dem Kühler *c* umgeben und mit einer eben-



falls von Kühlwasser umgebenen Vorlage *B* (nach Fresenius) durch Glasschliff verbunden. Diese Vorlage wurde nach Angabe von Jannasch und Aschoff[1]) mit einer Lösung von 1 g reinstem Kaliumhydroxyd in 100 ccm 3% Wasserstoffsuperoxyd beschickt und die Destillation in einem langsamen, durch *a* zugeführten Wasserstoffstrom vorgenommen. Durch den Druck wurde das Destillat allmählich in das Kölbchen *C* übergetrieben. Destilliert wurde bis zum Entweichen saurer Dämpfe. Dies ist, wie Köttsdorfer[2]) angibt, notwendig, um Spuren Jod überzutreiben.

Nach beendeter Destillation wurde das Destillat auf ein kleines Volumen eingedampft, zur Zerstörung der letzten Reste Wasserstoffsuperoxyd kurze Zeit gekocht, nach Erkalten durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fast neutralisiert und wieder auf 50 ccm

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **1**, 144 und 245 (1892). Durch das Wasserstoffsuperoxyd soll das Jod in alkalischer Lösung vollständig in Jodid übergeführt werden.

2) Zeitschr. f. anal. Chem. **17**, 305 (1878).

gestellt. Diese Lösung wurde dann in der oben (B. 4a. S. 15) angegebenen Weise untersucht.[1])

Zum Belege für den quantitativen Wert der Destillationsmethode, auch für minimale Mengen von Jod, möchte ich folgenden Versuch anführen, den ich unter den eben beschriebenen Bedingungen vorgenommen habe.

2 ccm der unter B, 4a, (S. 16) erwähnten Jodkaliumlösung, entsprechend 0,1 mg Jod, wurden mit destilliertem Wasser, das einige g Bromkalium enthielt, auf 200 ccm verdünnt. Sodann wurden 20 ccm Ferrisulfatlösung und 30 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, und das Jod bis zum Entweichen saurer Dämpfe im Wasserstoffstrom abdestilliert. Im Destillat konnte kolorimetrisch 0,085 mg Jod nachgewiesen werden.

C. Probeanalysen.

Die folgenden Probeanalysen sollten die Brauchbarkeit der Methode dartun, namentlich aber auch die Genauigkeitsgrenze feststellen, welche ihr hinsichtlich des Nachweises und der Bestimmung von Jod bei Gegenwart großer Mengen von Chloriden zukommt.

Die Beleganalyse Nr. 1 zeigt zunächst, daß mein Verfahren der Zerlegung von Halogensilbersalzen mittelst Schwefelnatrium ein vollständig befriedigendes quantitatives Resultat liefert, während die übrigen Analysen für die Möglichkeit der Trennung sehr geringer Jodmengen von einem zehntausend- bis zehnmillionenfachen Überschuß an Chloriden die Belege liefern.

Als Zusatz diente reinstes Kochsalz des Handels (Natrium chloratum purissimum), welches ich zuvor noch einmal umkristallisierte und welches an sich vollkommen jodfrei war. Bemerkt sei noch, daß bei den Analysen Nr. 2 — 4 nur 0,5 g Silbernitrat zur Ausfällung diente, bei den Analysen Nr. 5 — 7 hingegen 5 g Silbernitrat verwendet wurden.

Analyse Nr. 1.

0,2292 g reines, jodfreies Jodkalium, bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wurde zusammen mit ca. 1 g Bromkalium aufge-

1) In zwei Fällen (siehe Probeanalyse Nr. 3b und 4, Seite 19f.) habe ich das durch Destillation mit Ferrisulfat in Freiheit gesetzte und in Jodkaliumlösung aufgefangene Jod durch Titrieren mit $\frac{N}{100}$ Thiosulfatlösung bestimmt. Ich konnte jedoch diese Methode bei der Analyse der Salze selbst nicht verwenden, da die in ihnen nachzuweisenden Mengen Jod nie mehr als wenige Milligramm betrugen.

löst, und das gesamte Halogen mit überschüssigem Silbernitrat ausgefällt. Nachdem der Niederschlag durch Erhitzen zum Absitzen gebracht war, wurde der Überschuß von Silber durch Chlornatrium gefällt, das Gemisch der drei Silbersalze abfiltriert und in der unter B, 3 und 4b (S. 14ff.) angegebenen Weise behandelt.

Der Niederschlag betrug 0,2478 g PdJ_2. Dies entspricht 0,2284 g KJ oder 99,66% vom angewandten Jod.

Analyse Nr. 2.

1 kg reines Chlornatrium wurde, in 10 l dest. Wasser gelöst, mit 0,0998 g reinem Jodkalium versetzt und mit einer Lösung von 0,5 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser nach B, 2 (S. 13) ausgefällt. Der Silberlösung wurde kein Ammoniak zugefügt.

Das Jod wurde nach B, 4b (S. 16) als Jodpalladium bestimmt.

Gefunden: 0,1006 g PdJ_2, entsprechend 0,0927 g KJ, oder 92,8% des angewandten Jods.

Analyse Nr. 3.

Dieser Versuch ist hinsichtlich der angewandten Menge Jodkalium eine Wiederholung des vorigen. Nur wurde diesmal sowohl die auszufällende Lösung wie auch die Silberlösung ammoniakalisch gemacht.

1 kg Chlornatrium wurde in 10 l destilliertem Wasser gelöst, 20 ccm starke Ammoniaklösung und 0,1208 g reines Jodkalium hinzugesetzt und ausgefällt mit 0,5 g Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung, wie in B, 2 usw. (S. 13—15) angegeben.

Die Endlösung wurde in zwei gleiche Teile geteilt:

a) In der einen Hälfte, entsprechend 0,0604 g KJ, wurde das Jod als Palladiumjodür bestimmt.

Gefunden: 0,0633 g PdJ_2, entsprechend 0,0583 g KJ oder 96,55% des angewandten Jods.

b) Die andere Hälfte wurde mit Ferrisulfat destilliert (s. S. 18, Fußnote), aber ohne die besonderen Vorsichtsmaßregeln, welche S. 16f. angegeben sind. Es war dies der erste, noch unvollkommene Versuch, das Jod mit Hilfe der Destillation zu bestimmen. Daher ist das Resultat nicht so günstig, wie das durch Fällen mit Palladiumchlorür erhaltene.

Gefunden: 0,0318 g J, entsprechend 0,0416 g KJ oder 68,8% des angewandten Jod.

Analyse Nr. 4.

Angewandt 0,0102 g Jodkalium (= 0,0078 g Jod) auf 1 kg Chlornatrium in 10 l Wasser. In diesem Falle betrug also die Menge des Chlornatriums das 100000 fache des Jodkaliums, die Verdünnung aber war millionenfach.

Die Endlösung wurde hier im ganzen nach B, 5 (S. 16f.) destilliert, und das Jod im Destillat durch Titration mit $\frac{N}{10}$ Thiosulfatlösung, wie in b) des vorigen Versuches bestimmt.

Gefunden: 0,0075 g Jod, entsprechend 0,0098 g KJ oder 96,1 % des angewandten Jod.

Analyse Nr. 5.

Zu der Auflösung von 1 kg Chlornatrium in 10 l destilliertem Wasser wurden 80 ccm einer Jodkaliumlösung gegeben, die im l 0,0654 g KJ, entsprechend 0,05 g Jod, enthielt. Angewandt waren also 4 mg Jod. Der Salzlösung wurden 20 ccm starke Ammoniaklösung zugesetzt und die Ausfällung mit einer ammoniakalischen Silberlösung vorgenommen, welche in 500 ccm 5 g Silbernitrat enthielt.

Bestimmung des Jod als Palladiumjodür nach B, 4b (S. 16).

Gefunden: 0,0052 g PdJ_2, entsprechend 0,0037 g Jod = 91,5 % der angewandten Menge.

Analyse Nr. 6.

Angewandt 10 ccm der Jodkaliumlösung (siehe Nr. 5), entsprechend 0,5 mg Jod, auf 1 kg Chlornatrium in 10 l Wasser.

Die Menge des Chlornatriums beträgt in diesem Fall das Zweimillionenfache des Jodkaliums, die Verdünnung ist 1 : 20 Millionen.

Die Bestimmung des Jods erfolgte kolorimetrisch.

Gefunden: 0,3 mg Jod.

Analyse Nr. 7.

Angewandt 2 ccm der Jodkaliumlösung (siehe Nr. 5), entsprechend 0,1 mg Jod, auf 1 kg Chlornatrium in 10 l Wasser.

Die Menge des Chlornatriums beträgt hier das Zehnmillionenfache des Jodkaliums, während die Verdünnung 1 : 100 Millionen ist.

Die kolorimetrische Bestimmung ergab 0,088 mg Jod.

Die Färbung des Schwefelkohlenstoffs war noch verhältnismäßig stark, da erst der 18. Teil seines Jodgehaltes, also 0,005 mg, wie schon weiter oben, S. 16 erwähnt, allerdings in nur $^1/_2$ ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, an der Grenze der Erkennbarkeit lag.

II. Prüfung natürlicher Salzmineralien.

Aus dem ersten Teil dieser Arbeit geht hervor, daß die von mir gewählte Methode mit Sicherheit gestattet, 0,1 mg Jod im kg Steinsalz nachzuweisen, wahrscheinlich aber noch erheblich geringere Mengen (bis zu 0,005 mg).

Es wurde nun diese Methode auf eine Reihe natürlich vorkommender Salze angewandt, welche aus Frankreich, Galizien und Deutschland stammten und hier nach der Reihenfolge ihrer Provenienz aufgeführt werden sollen.

1. Französische Salze.

a) Seesalz aus Berre am mittelländischen Meer.

Das Salz entstammte den Salzgärten der „Compagnie des Salins du Midi“ in Montpellier (Golf du Lion), war also ein direkt aus dem Meerwasser durch Eindampfen mittels Sonnenwärme gewonnenes Produkt.

Es bildete fast weiße, haselnußgroße, leicht zu zerkleinernde Stücke von kristallinischem Habitus, unter denen sich, mehr oder weniger gut ausgebildet, die bekannten trichterförmigen Gebilde befanden, die für die Kristallisation des Kochsalzes charakteristisch sind. Die qualitative Analyse ergab als Hauptbestandteil Chlornatrium, daneben etwas Calciumsulfat und wenig Magnesiumsalz.

α) Die Prüfung auf Jod wurde in der unter B, 2—4a (S. 13—16) beschriebenen Weise zunächst mit 1 kg Salz ausgeführt. Die Fällung erfolgte mit ammoniakalischer Silberlösung entsprechend 5 g Silbernitrat.

Die Endlösung wurde auf genau 50 ccm konzentriert. 10 ccm davon ergaben nach Jodabscheidung und Ausschütteln mit 1 ccm Schwefelkohlenstoff in letzterem eine Rosafärbung, entsprechend 0,02 mg Jod. Die Bestimmung wurde mit 30 ccm der Endlösung wiederholt und ergab jetzt 0,05 mg Jod, d. h. auf die ganze Menge von 50 ccm berechnet 0,083 mg Jod.

Es sind demnach in 1 kg Seesalz **0,083** mg Jod nachgewiesen worden.

β) Ein weiterer Versuch wurde mit 10 kg des Seesalzes nach B, 1—4b (S. 12—15 und 16) ausgeführt.

Die vollständig klare Endlösung wurde mit Palladiumchlorürlösung versetzt, wobei zwar zunächst kein sichtbarer Niederschlag ausfiel, die Lösung sich aber dunkler färbte. Nach zweitägigem ruhigen Stehen hatte sich am Boden des Becherglases ein feiner dunkler Überzug von Palladiumjodür abgeschieden. Von einer Wägung des Niederschlages, für dessen Menge sich nach α) höchstens 1,2 mg PdJ_2 berechnet, wurde in diesem Falle abgesehen, da diese Quantität zu gering erschien, um eine genauere Bestimmung mittels der Wage zu gestatten, als sie auf kolorimetrischem Wege bereits ausgeführt war.

b) Sels mixtes aus Berre.

Dieses Produkt stammte ebenfalls aus den Salzgärten von Berre am Golf du Lion. Als „sels mixtes" werden spätere Ausscheidungen der schon stark konzentrierten Meerwassersole bezeichnet, Ausscheidungen, welche ein Gemenge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat darstellen. Dem Aussehen nach unterscheidet sich dieses Salzgemenge von dem Seesalz durch eine schmutzig graue Farbe und eine mehlige, dabei hygroskopische Beschaffenheit. Es war, frisch dem Sack entnommen, in welchem es transportiert worden war, fast trocken, teilweise zu haselnußgroßen Klumpen zusammengebacken.

α) 1 kg wurde, wie das Seesalz, nach B 2—4a (S. 13—15) verarbeitet und auf Jod geprüft. Ich erhielt jedoch aus 10 ccm der Endlösung keine Jodfärbung, vielmehr eine gelbe, auf Brom deutende Farbe des Schwefelkohlenstoffs (vergl. S. 16 oben).

In dem Glauben, daß die Anwesenheit von Bromsalz störend war, destillierte ich die übrigen 40 ccm nach B, 5 (S. 16f.), konnte jedoch im Destillat ebensowenig eine Spur von Jod nachweisen.

Dieses Resultat erschien auffällig, da die sels mixtes aus einer viel konzentrierteren und demnach voraussichtlich jodreicheren Mutterlauge auskristallisiert waren als das Seesalz. — Die Erklärung wurde in der Anwesenheit sehr erheblicher Mengen organischer Substanzen gefunden, welche dem Jodnachweis hinderlich sind. Werden sie zerstört, so läßt sich auch in den sels mixtes das Jod auffinden. Zum Beweise sei im folgenden die Verarbeitung einer größeren Menge dieses Salzes beschrieben:

β) 10 kg der „sels mixtes" wurden unter Zusatz von Kaliumkarbonat in 20 l destilliertem Wasser aufgelöst. Beim Eindampfen dieser

Lösung bestanden die ersten Kristallisationen aus Sulfaten des Magnesiums und Natriums, denen sich allmählich immer mehr Chlormagnesium beimengte. Diese Ausscheidungen wurden nach dem Erkalten abgenutscht und mit Wasser, bezw. gesättigter Chlormagnesiumlösung ausgewaschen (vergl. S. 12 unten). Schließlich bekamen die Ausscheidungen jedoch eine ganz schleimige, schwer filtrierbare Beschaffenheit, während sich die noch etwa 4 l betragende Mutterlauge dunkelbraun färbte. Zugleich trat ein intensiver, caramelartiger Geruch auf, welcher auf organische Substanz hinwies.[1])

Ich brach das Eindampfen ab und versuchte eine weitere Konzentration der Lauge durch Ausscheiden des Salzes mittels Alkohol. Es gelang mir auf diese Weise, insgesamt etwa 1600 g Salz, hauptsächlich Magnesiumsulfat, wenig Chlorid, frei von organischer Substanz abzuscheiden, das auf dem Wasserbade getrocknet und für sich nach B, 2—4a (S. 13—15) untersucht wurde. In dieser Ausscheidung nun ließen sich Spuren von Jod kolorimetrisch deutlich nachweisen.

Als sich aus der alkoholischen Mutterlauge, in der sich schließlich neben der Gesamtmenge der organischen Substanz fast nur noch Magnesiumchlorid befand, durch Alkohol kein Salz mehr ausscheiden ließ (vergl. S. 10), wurde der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert und die tief dunkelbraune Mutterlauge ebendaselbst zur Trockne eingedampft. In dem 548 g betragenden, staubtrockenen Rückstand war die Hauptmenge des Jod zu erwarten.

20 g dieses Rückstandes wurden, um die organische Substanz zu zerstören, vorsichtig in kleinen Portionen in eine in einem Porzellantiegel befindliche Schmelze von 20 g Kaliumnatriumkarbonat eingetragen, die durch einen elektrischen Ofen auf ca. 1100° erhitzt war. Nach beendigtem Eintragen wurde der Tiegel erkalten gelassen, die alkalische Schmelze herausgelöst, mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisiert und eingedampft. Nachdem das ausgeschiedene Sulfat abgenutscht und ausgewaschen war, wurde die Mutterlauge auf 50 ccm gestellt und nach B 4a (S. 15) auf Jod geprüft. Aus 10 ccm wurde beim Ansäuern mit Schwefelsäure, Zusatz von Natriumnitrit und Schütteln mit 1 ccm Schwefelkohlenstoff keine erkennbare Färbung in letzterem erhalten.

Erst als die übrigen 40 ccm der Endlösung nach B 5 (S. 16f.) destilliert wurden, ließ sich im Destillat deutlich Jod nachweisen;

1) Es ist leicht einzusehen, daß sich das animalische und vegetabilische Plankton des in den Salzgärten eindampfenden Meerwassers in der Mutterlauge anreichern und die letzten Auskristallisationen stark verunreinigen muß.

und zwar wurden auf kolorimetrischem Wege 0,03 mg bestimmt. In 20 g des Trockenrückstandes waren demnach $\frac{5}{4} \times 0{,}03 = 0{,}0375$ mg und im gesamten Rückstand (548 g) **1,03** mg Jod enthalten.

Da auch, wie bereits erwähnt, in den durch Alkohol ausgefällten Salzen noch Spuren von Jod deutlich nachzuweisen waren, ist das Ergebnis dieses: daß auch in den „sels mixtes“ Jod enthalten ist, und zwar in größerer Menge, als im Seesalz.

Ob das Jod teilweise in organischer Bindung vorliegt, bleibt unentschieden.

Da sich die organische Substanz in dem letzterhaltenen, 548 g betragenden Trockenrückstand stark angereichert hatte, und da sie, von animalischem und vegetabilischem Plankton herrührend, wie ich annahm, stickstoffhaltig sein mußte, versuchte ich eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl[1]), um aus dem Stickstoffgehalt einen wenigstens angenäherten Schluß auf die Menge der organischen Substanz überhaupt in den „sels mixtes“ ziehen zu können.

Zu diesem Zweck wurden zwei Durchschnittsproben des Trockenrückstandes von je 20 g unter Zusatz von einem Tropfen Quecksilber mit je 40 ccm rauchender Schwefelsäure oxydiert.

Das abdestillierte Ammoniak wurde in 20 ccm $\frac{N}{10}$-HCl aufgefangen, und der Überschuß derselben mit $\frac{N}{10}$-Barytlösung zurücktitriert.

Verbraucht an $\frac{N}{10}$ $Ba(OH)_2$:

	I	II
	14,6 ccm	15,5 ccm.

Der Verbrauch an $\frac{N}{10}$-HCl betrug demnach:

	5,4 ccm	4,5 ccm
entsprechend N	0,0075 g	0,0064 g.

Im Mittel ergibt dies 0,00695 g N; oder auf die Gesamtmenge des Trockenrückstandes = 10 kg sels mixtes berechnet:

$$\frac{548}{20} \times 0{,}00695 = \mathbf{0{,}1904}\ \text{g Stickstoff.}$$

Multipliziert man diese Zahl mit dem Faktor des Albuminoidstickstoffs $\frac{100}{16{,}5}$, so erhält man **1,15** g organische Substanz in 10 kg sels mixtes, oder 0,0115 %.

1) Modifikation Wilfarth: Centr. (3) **16**, 17 u. 113.

c) Lothringisches Steinsalz.

Aus Varangéville bei Nancy lag mir ein Steinsalz zur Untersuchung vor, das aus derben Stücken von faseriger Struktur bestand und eine ziegelrote Farbe aufwies. Diese rührt von Eisenoxyd her, welches, vermengt mit etwas Kieselsäure, beim Auflösen des Salzes in Wasser zurückbleibt.

Das Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst und durch die Berliner-Blau-Reaktion identifiziert.

Es liegt hier also die gleiche Ursache der Rotfärbung vor, wie sie beim älteren Steinsalz und dem Carnallit der deutschen Salzablagerungen so häufig ist.

Von diesem Lothringer Salz standen mir im ganzen nur etwa 6 kg zur Verfügung.

Die Prüfung auf Jod wurde zweimal mit je 1 kg nach B, 2—4a (S. 13—15) ausgeführt. Es konnte aber in den beiden Versuchen auf kolorimetrischem Wege keine Spur Jod aufgefunden werden.

2. Österreichische Salze.

Die galizischen Salzablagerungen ähneln denen der norddeutschen Tiefebene insofern, als es auch bei ihnen teilweise zur Abscheidung von Kali- und Magnesiumsalzen gekommen ist, wenn auch nur in lokal beschränktem Maße.

Ich habe von diesen Salzmineralien, welche Prof. Erdmann durch Vermittelung des k. k. Finanzministeriums in Wien erhalten hat, drei untersucht, nämlich das Steinsalz von Kossow, außerdem Kainit und Carnallit von Kalusz (Ostgalizien).

a) Steinsalz von Kossow.

Das Salz bildete einen kompakten, ziemlich harten Block von grauer Farbe, von dem mit Hammer und Meißel die Stücke losgeschlagen und dann in der Reibschale weiter zerkleinert wurden. Das Steinsalz selbst war weiß, jedoch stark durchsetzt von dunkelgrauem Anhydrit, hauptsächlich aber von Ton. Außerdem fanden sich darin eingebettet zahlreiche kleine Steine mit abgerundeten Kanten und Ecken, wahrscheinlich durch langandauernde Bewegung im Wasser abgeschliffen. Beim Zerkleinern des Salzes in der Reibschale trat stark bituminöser Geruch auf, an Leim erinnernd.

α) Den ersten Versuch führte ich mit 1 kg Steinsalz aus. Es wurde in etwa 4 l destilliertem Wasser aufgelöst und nach Absitzen des

Tones usw. filtriert. Der Ton wurde durch mehrmaliges Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen und das filtrierte Waschwasser zur auszufällenden Lösung gegeben. Diese wurde schließlich mit destilliertem Wasser auf 10 l verdünnt und nach B, 2—4a (S. 13—15) behandelt.

Die Endlösung ließ verhältnismäßig starke Jodfärbung im Schwefelkohlenstoff auftreten, und zwar wurde durch die kolorimetrische Bestimmung gefunden: **0,25** mg Jod.

β) Zur gewichtsmäßigen Bestimmung des Jods wurden nun 20 kg des Salzes von Kossow verarbeitet. Das grobgepulverte Salz wurde in zwei Portionen zu 10 kg in einem Tontopf von 50 l Inhalt mit destilliertem Wasser übergossen und durch mehrstündiges Rühren mit einem mechanisch betriebenen Glasrührer in Lösung gebracht. Der zurückbleibende Ton wurde wie in *α*) behandelt. Die mit dem Waschwasser vereinigte Lösung, etwa 70 l betragend, wurde in mehreren großen Porzellanschalen eingedampft und die Auskristallisationen entfernt, wie unter B, 1 angegeben (vergl. S. 12).

Die Bestimmung des Jods erfolgte nach B, 4b (S. 16) als Palladiumjodür, welches sich nach mehrmaligem Stehen klar absetzte.

Gefunden: 0,0048 g PdJ_2, entsprechend 0,0034 g Jod; oder in 10 kg Steinsalz von Kossow **1,7** mg Jod.

γ) Der aus dem Salz erhaltene Ton, der pro kg etwa 80 g betrug, wurde auf dem Wasserbade getrocknet, fein pulverisiert und für sich in folgender Weise auf Jod untersucht.

50 g wurden mit 100 g Natriumkarbonat und 140 g Kaliumkarbonat gut vermischt und in einem geräumigen schmiedeeisernen Tiegel im Rößlerschen Ofen aufgeschlossen. Die Schmelze wurde zunächst mit heißem Wasser behandelt, dann mit Salzsäure neutralisiert. Dabei entwickelte sich Schwefelwasserstoff, welcher von Sulfid, entstanden durch Reduktion des dem Tone beigemengten Anhydrits, herrührte. Diese Reduktion war, wie durch besonderen Versuch festgestellt wurde, nicht durch einen Bitumengehalt des Tones, sondern durch das kohlenstoffhaltige Eisen des Tiegels eingetreten. Eine im Porzellantiegel vorgenommene Schmelze ließ beim Ansäuern keinen Schwefelwasserstoff entstehen.

Aus der Lösung der Schmelze wurde der Schwefelwasserstoff durch Fällung mit Eisen beseitigt; das Filtrat wurde eingedampft und zur Isolierung des Jods der Destillation nach B, 5 (S. 16 f.) unterworfen.

Im Destillat war kein Jod aufzufinden. Eine Wiederholung dieses Versuches gab dasselbe negative Resultat.

b) Kainit von Kalusz.

Der Kainit stammt ebenso wie der weiter unten aufgeführte Carnallit aus den oberen Schichten des sogenannten Haselgebirges, eines ostgalizischen Höhenzuges, der hauptsächlich aus Salzton mit hohem Chlornatriumgehalt (bis zu 50%) besteht.

Der Kainit bestand aus großen Stücken und war am reinsten in hellgelb gefärbten, durchsichtigen Teilen, während andere anhydrit- und tonhaltig und von dicht-kristallinischem Gefüge waren, mit teilweise blaugefärbtem Steinsalz durchsetzt. Der Tongehalt war geringer als im Kossower Steinsalz; es blieben beim Auflösen von 10 kg Kainit etwa 500 g Ton usw. zurück, der hier nicht grau, sondern braun gefärbt war.

Eine Sortierung der durchsichtigen Stücke von den damit eng verwachsenen derb-kristallinischen Teilen fand nicht statt.

α) Die Untersuchung von 1 kg des Kainits nach B, 2—4a (S. 13 bis 15) ließ mich Jod in verhältnismäßig erheblicher Menge finden. Die kolorimetrische Bestimmung ergab **0,9** mg Jod.

β) 10 kg desselben Salzes wurden zur genaueren, gewichtsanalytischen Jodbestimmung nach B, 1—3 (S. 12—15) verarbeitet.

Bei der fraktionierten Kristallisation scheidet sich zuerst Chlorkalium aus, die späteren Ausscheidungen enthalten in zunehmendem Maße Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$. Es entsteht dadurch eine gewisse Schwierigkeit in der Verarbeitung solcher Ausscheidungen. Denn der Kieserit hat die Eigenschaft, in Berührung mit Wasser zementartig zu erhärten, ehe er langsam in das Heptahydrat des Magnesiumsulfats, das Bittersalz übergeht. Auch mit der salzhaltigen Mutterlauge erfolgt, wenn auch langsamer, eine solche Erhärtung, so daß die Ausscheidungen nach längerem Stehen sich kaum noch zerkleinern und auswaschen lassen.

Es ist daher nötig, kieserithaltige Ausscheidungen gleich nach dem Erkalten abzunutschen und schnell auszuwaschen, gegebenenfalls den auf der Nutsche schon erhärtenden Rückstand vor neuem Übergießen mit Wasser erst in der Reibschale zu zerreiben. Um ein möglichst schnelles Filtrieren zu erzielen, habe ich in diesem Falle mit Vorteil ein kleines Luftdruckfilter der Firma Bornett & Co., Köln a. Rh. benutzt, das die Anwendung stärkeren Druckes (4 Atmosphären) ermöglicht, als es bei einem Saugfilter an der Wasserstrahlpumpe der Fall ist.

Die Bestimmung des Jods in der Endlösung erfolgte nach B, 4b (S. 16).

Gefunden: 0,0123 g PdJ_2, entsprechend **0,0087** g Jod.

Es sind hiernach in vollständiger Übereinstimmung mit Versuch α) 8,7 mg Jod in 10 kg Kainit von Kalusz nachgewiesen worden.

c) Carnallit von Kalusz.

Auch der Carnallit war nicht völlig gleichartig. Mehrere Teile ließen sich deutlich unterscheiden: Dunkle, durch Ton verunreinigte harte Stücke neben honiggelbem Carnallit, der sich durch bedeutend leichtere Spaltbarkeit auszeichnete, sowie eingesprengte milchig trübe Sylvinmassen. Außerdem waren noch weißliche Teile zu unterscheiden, die viel Magnesium, etwas Schwefelsäure enthielten und stark verwittert waren.

α) 1 kg dieses Carnallits wurde in 3 l heißem Wasser gelöst und, ohne von dem suspendierten Ton zu filtrieren, zur Ausfällung des Magnesiums mit einer Lösung von 650 g Ätzbaryt versetzt. Da der Niederschlag von Magnesiumhydroxyd und Bariumsulfat schlecht filtrierbar war, wurde die ganze Flüssigkeit auf genau 10 l verdünnt und der Ruhe überlassen. Am anderen Tage konnten 7 l der überstehenden Lösung mittels Heber klar abgezogen werden. Diese Lösung entspricht also 700 g des angewandten Rohcarnallits.

Das überschüssige Baryum wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd heiß gefällt, die Lösung nach Filtration mit Ammoniak versetzt und weiter behandelt, wie unter B, 2—4a (S. 13—15) angegeben.

In der Endlösung konnte keine Spur von Jod ermittelt werden, auch nicht nach Destillation (s. B 5, S. 16f.).

β) 10 kg Carnallit wurden zerkleinert und in 25 l destilliertem Wasser gelöst. Ohne den Rückstand von Ton und Anhydrit zu entfernen, wurde eingedampft und die Flüssigkeit nach der ersten Auskristallisation (von Chlorkalium) durch Filtrieren geklärt. Nur so gelingt es, den fein suspendierten Ton gleichsam auf einem Filter von kleinen Chlorkaliumkristallen zurückzuhalten. Für die späteren Ausscheidungen diente, wie bei der Verarbeitung der „sels mixtes“ (vergl. II, 1b, β S. 23 u. S. 12 unten), zum Auswaschen eine gesättigte Chlormagnesiumlösung.

Die auf ca. 2 l konzentrierte Mutterlauge wurde, ohne das Magnesium durch Barytlösung zu entfernen, auf 10 l verdünnt und in gewohnter Weise weiter behandelt.

Jod ließ sich auch hier in der Endlösung nicht nachweisen, wiewohl von Chlor und Brom durch Destillation nach B, 5 getrennt wurde.

3. Deutsche Salze.

a) Carnallit von Neu-Staßfurt.

Der Carnallit, welcher von Herrn Prof. Dr. Precht, Neu-Staßfurt, übersandt worden war, war bereits gemahlen und bildete eine schmutzigweiße, hygroskopische Masse von ähnlichem Habitus, wie das unter dem Namen „Staßfurter Salz“ im Handel befindliche Badesalz.

Es wurden zwei Versuche mit 1 kg und 10 kg Carnallit ausgeführt.

α) 1 kg des Salzes wurde unter Zusatz von 20 ccm Ammoniak in 3 l destilliertem Wasser gelöst, die Lösung vom Magnesiumhydroxyd und den Verunreinigungen filtriert, mit 7 l Wasser verdünnt und ausgefällt, wie unter B, 2—4a (S. 13—15) angegeben ist.

Die kolorimetrische Bestimmung ergab aus 10 ccm der Endlösung keine Spur Jod.

Auch als die übrigen 40 ccm nach B, 5 (S. 16f.) destilliert wurden, ließ sich im Destillat kein Jod nachweisen.

β) Der Versuch mit 10 kg Carnallit wurde in derselben Weise vorgenommen, wie die Prüfung von 10 kg Carnallit von Kalusz (vergl. S. 28). Der Löserückstand des deutschen Salzes ist verhältnismäßig unbedeutend, obwohl bei der technischen Verarbeitung des Carnallits in ihm außer Anhydrit eine ganze Reihe qualitativ verschiedener Mineralien gefunden worden ist.[1]) Vor allem enthält der deutsche Carnallit im Gegensatz zu dem galizischen keine erheblichen Mengen Ton.

Die Endlösung wurde genau so behandelt, wie in *α*) angegeben. Weder direkt in 10 ccm, noch im Destillat der übrigen 40 ccm ließ sich auch nur eine Spur Jod nachweisen.

b) Bromeisen von Neu-Staßfurt.

Wenn auch in 10 kg Carnallit keine Spuren Jod nach meiner Methode nachzuweisen waren, so ist damit natürlich noch nicht gesagt, daß dieser Carnallit absolut jodfrei ist.

Nun wird in den Chlorkaliumfabriken, welche Carnallit verarbeiten, aus der Lösung des Rohsalzes nach Abscheidung von Chlorkalium und künstlichem Carnallit eine Mutterlauge, sogenannte „Endlauge“ gewonnen, welche zur Brom- oder Bromeisengewinnung dient. — In

1) Vergl. E. Erdmann, Die Chemie und Industrie der Kalisalze, S. 34 in: „Deutschlands Kalibergbau“ Berlin 1907.

diesen Präparaten nun müßte sich sämtliches, im Carnallit etwa enthaltene Jod anreichern.

Da der rohe Carnallit nur 0,25—0,42% Brom als isomorphe Beimischung aufweist[1]), so entspricht 1 kg Brom bezüglich des eventuellen Jodgehaltes 240—400 kg Carnallit.

Ich habe nicht versäumt, diese Tatsache auszunutzen; und zwar habe ich wegen der leichteren, weniger lästigen Verarbeitung nicht direkt Brom, sondern das fabrikatorisch in Neu-Staßfurt erzeugte Bromeisen auf Jod untersucht.

Ich erhielt das Präparat in Form einer schweren, dunkelrotbraunen Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,65. Die Lösung reagierte sauer und ließ mit Alkalien dunkles Ferriferrohydroxyd ausfallen, da sie ein Gemisch von Eisenbromid und -bromür darstellt. Eine Bestimmung des Bromgehaltes, jedoch einschließlich geringer Mengen Chlor, ergab **41,83**% Br.

Somit entspricht 1 kg dieser Bromeisenlösung mindestens **100** kg Rohcarnallit.

α) 1 kg Bromeisenlösung wurde mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit destilliertem Wasser auf 1200 ccm verdünnt und aus einem 2 l-Kolben, ähnlich dem auf S. 17 beschriebenen 500 ccm-Kolben, im Kohlensäurestrom destilliert. Zur Kondensierung diente ein Schlangenkühler von Glas, der mit zwei hintereinander geschalteten Freseniusvorlagen verbunden war. Überall war Glas direkt an Glas geschmolzen, alle Kork- oder Kautschukverbindung somit vermieden.

Jede der Vorlagen war beschickt mit einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 100 ccm 3prozentigem Wasserstoffsuperoxyd. — Es wurden etwa 700 ccm abdestilliert, bis der Kolbeninhalt stark zu stoßen begann und sich Nebel von Bromwasserstoffsäure bildeten.

Das alkalische Destillat wurde eingedampft und nach B, 4a (S. 15ff.) auf Jod geprüft. Das Ergebnis war negativ.

β) 1 kg der Bromeisenlösung wurde in einer Schale von 16 l Inhalt mit 10 l destilliertem Wasser verdünnt und ohne irgendwelchen Zusatz mit reiner, nicht ammoniakalischer Silberlösung (5 g $AgNO_3$ in 500 ccm Wasser), ohne zu erwärmen, unter kräftigem Umrühren ausgefällt. Das Bromsilber setzte sich sofort schwer zu Boden. Nach beendeter Ausfällung wurde noch eine Stunde lang weiter gerührt.

Am andern Tage konnte die Lösung klar abgehoben werden. Das Bromsilber wurde ebenso behandelt, wie für den Chlorsilberniederschlag unter B, 3 (S. 14f.) angegeben ist.

1) E. Erdmann, l. c. S. 120.

Die Endlösung wurde schließlich zur Trennung von Brom nach B, 5 destilliert.

Jod ließ sich im Destillat nicht nachweisen.

c) Hartsalze.

Mit „Hartsalz“ werden im Kalibergbau gemeinsame, durch ihre bedeutende Härte ausgezeichnete Vorkommnisse von Sylvin, Steinsalz und Kieserit bezeichnet. Mir lagen zwei Salzmineralien dieser Art, jedoch von verschiedener Provenienz, zur Untersuchung vor. Das eine stammte aus dem Kgl. Bergwerk Bleicherode am Südharz, während das andere von Herrn Prof. Precht aus dem Bergwerk Neu-Staßfurt übersandt worden war.

α) Hartsalz von Bleicherode.

An diesem Salz ließen sich zwei Teile deutlich unterscheiden: Die Hauptmenge bestand aus rein weißem, leicht spaltbarem Sylvin, durchsetzt mit Steinsalz, welches stellenweise dunkelblau gefärbt war. Der andere, mit Kieserit verwachsene Teil zeichnete sich durch viel bedeutendere Härte aus, enthielt auch Anhydrit und war durch Eisenoxyd (Haematit) tief dunkelrot gefärbt. Der Kieserit tritt jedoch bei dem Bleicheroder Hartsalz sehr zurück.

Eine Sortierung der verschiedenartigen Bestandteile fand bei der Untersuchung nicht statt.

Erster Versuch.

Ein Stück Hartsalz im Gewicht von 1 kg, Sylvin wie Kiesert aufweisend, wurde fein zermahlen und mit 2 l destilliertem Wasser von 90°, dem 20 ccm Ammoniak zugesetzt waren, geschüttelt. Der größte Teil ging in Lösung. Es wurde vom Rückstand abgegossen und letzterer nochmals mit 1 l heißem Wasser kurze Zeit digeriert. Der unlösliche Rückstand, bestehend aus Ton, Anhydrit usw. und etwas Kieserit, betrug nur 40 g.

Die dekantierte Lösung wurde filtriert, mit 7 l destilliertem Wasser verdünnt und weiter nach B, 2—4a (S. 13—16) behandelt.

Es wurde kein Jod aufgefunden.

Zweiter Versuch.

10 kg desselben Hartsalzes wurden in 25 l heißem Wasser unter Zusatz von Kaliumkarbonat gelöst und der Rückstand wiederholt mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Lösung wurde nach B, 1 (S. 12) konzentriert und dann weiter, wie beim ersten Versuch behandelt.

Als 10 ccm der auf 50 ccm gestellten Endlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit 1 ccm Schwefelkohlenstoff kräftig geschüttelt wurden, trat in letzterem deutlich rosenrote Färbung auf. Die Intensität entsprach derjenigen einer Lösung von $^1/_{50}$ mg Jod in 1 ccm Schwefelkohlenstoff.

Der Versuch wurde mit weiteren 10 ccm der Endlösung mit demselben unzweifelhaften Resultat wiederholt.

Es war hiermit im Hartsalz von Bleicherode Jod festgestellt und zwar in einer Menge von **0,1** mg pro **10** kg Hartsalz.

β) Hartsalz von Neu-Staßfurt.

Auch dieses Salz bestand aus zwei gut unterschiedenen Teilen: weißen, leicht spaltbaren Sylvinpartien einerseits, und andrerseits harten Kieseritpartien, welche hier großenteils von gleichmäßiger, kristallinischer Beschaffenheit und durchscheinend hellgrauer Farbe, seltener von Anhydrit durchsetzt und dann von dunkelgrauer Farbe waren. Rotfärbung durch Eisenoxyd trat nur sehr untergeordnet auf. Der Kieserit war hier jedoch viel stärker vertreten, als beim Hartsalz von Bleicherode.

Die gesamte, mir zur Verfügung stehende Salzmenge betrug 20 kg. Davon waren 4 kg rein weißer Sylvin, welcher aussortiert und gesondert. für sich untersucht wurde.

Sylvin des Hartsalzes von Neu-Staßfurt.

Die 4 kg Sylvin wurden zerkleinert und in 15 l destilliertem Wasser gelöst, wobei starkes Knistern auftrat. Die Lösung wurde in gewohnter Weise nach B, 1 bis auf 2,5 l konzentriert und dann nach B, 2 gefällt. Die nach B, 3 (vergl. S. 14 f.) erhaltene Endlösung enthielt Jod.

10 ccm davon ergaben in 1 ccm Schwefelkohlenstoff eine Rosafärbung, deren Intensität 0,03—0,04 mg Jod entsprach.

Die kolorimetrische Bestimmung wurde mit 10 ccm, dann mit 30 ccm der Endlösung wiederholt. Im letzteren Falle ergab sich eine Färbung entsprechend 0,1 mg Jod in 1 ccm Schwefelkohlenstoff.

Der gefundene Gehalt entspricht **0,17** mg Jod in 4 kg, oder **0,4** mg Jod in **10** kg Sylvin.

Kieserit des Hartsalzes von Neu-Staßfurt.

Ich ging von 10 kg kieserithaltigem Hartsalz aus. Natürlich enthielten diese Partien auch Steinsalz und Anhydrit, aber nur wenig Sylvin.

Das Salzmineral wurde kg-weise durch längeres Digerieren mit heißem Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Kalium in Lösung gebracht. Beim Eindampfen schied sich zunächst Chlornatrium, wenig Chlorkalium, schließlich Kieserit aus, so daß hier dieselben Maßnahmen getroffen werden mußten, wie beim Kainit von Kalusz beschrieben worden ist (vergl. S. 27).

In der Endlösung konnte Jod nicht nachgewiesen werden, auch nicht, als der Rest nochmals nach B, 5 (S. 16f.) destilliert wurde.

d) Salzton von Carlsfund.

Der Ton stammte von der Gewerkschaft Carlsfund bei Gr.-Rhüden. Er bildete eine feuchte, plastische, graue, stellenweise rostbraun gefärbte Masse, die zahlreiche größere und kleine Steine einschloß.

Von diesem Ton wurden 10 kg folgendermaßen verarbeitet:

Jedes kg wurde in einer großen Reibschale mit 3 l destilliertem Wasser zu einem dünnen, homogenen Brei verrührt, dieser noch einige Zeit unter Umrühren erhitzt und schließlich in einen großen Tontopf von 50 l Inhalt gegeben. In diesem wurde die gesamte heiße Tonaufschlämmung vereinigt, mit weiteren 14 l Wasser versetzt, nochmals gut durchgerührt und dann der Ruhe überlassen.

Am andern Tage hatte sich der Ton so weit abgesetzt, daß von der im ganzen 44 l betragenden Lösung 20 l klar abgehoben werden konnten. Der dekantierte Ton wurde wieder mit frischem Wasser angerührt, wieder ruhig stehen gelassen und dasselbe Verfahren mehrmals wiederholt.

Schließlich betrug die klar abgeheberte Lösung im ganzen **54** l und entsprach **85** % des angewandten Tones oder **8,5** kg Ton.

Sie wurde bis auf 3,5 l eingedampft, wobei sich Gips abschied. Die eingedampfte Lösung hatte ein spez. Gew. von 18° Bé, war also noch keine gesättigte Salzlösung.

Sie wurde mit 7 l destilliertem Wasser verdünnt, mit Ammoniumchlorid und 20 ccm konz. Ammoniaklösung versetzt, wobei reichliche Mengen von Ferrihydroxyd ausfielen, und mit **0,5** g Silbernitrat (in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst) ausgefällt, wie unter B, 2 (S. 13ff.) beschrieben.

In dem Chlorsilberniederschlage war keine Spur Jod zu finden.

Es steht dies in Übereinstimmung mit der Angabe von Biltz und Markus[1]), welche die Salztone von Friedrichhall jodfrei fanden.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **62**, 202 (1909).

e) Jüngeres Steinsalz von Neu-Staßfurt.

Dieses Salz, ebenfalls von Herrn Prof. Dr. Precht aus Neu-Staßfurt übersandt, war schneeweiß und bereits fein gemahlen. Die Behandlung bot keine Schwierigkeit, da es nur sehr wenig Magnesiumsalze, noch weniger Gips enthielt.

Es wurde ein Versuch mit 10 kg ausgeführt.

Die Prüfung der Endlösung erfolgte kolorimetrisch: nachdem aus 10 ccm eine deutliche Jodfärbung in 1 ccm Schwefelkohlenstoff erhalten worden war, wurde die Menge des Jods in den übrigen 40 ccm zu 0,06 mg bestimmt.

Daraus ergibt sich für die gesamte Endlösung, d. h. für **10** kg jüngeres Steinsalz ein Jodgehalt von **0,075** mg.

Zusammenstellung und Diskussion der Resultate.

Tabelle A.

Salzmineral	mg Jod gefunden in 1 kg	mg Jod gefunden in 10 kg	Bemerkungen
Seesalz von Berre	0,083	.	Der bei Verarbeitung von 10 kg erhaltene Niederschlag von PdJ_2 wurde nicht gewogen.
Sels mixtes von Berre	0	mehr als 1,03	.
Steinsalz von Varangéville	0	.	Nur 1 kg untersucht.
Steinsalz von Kossow	0,25	1,7	In 50 g Ton dieses Salzes war kein Jod nachzuweisen.
Kainit von Kalusz	0,9	8,7	.
Carnallit von Kalusz	0	0	.
Carnallit von Neu-Staßfurt	0	0	.
Bromeisen von Neu-Staßfurt	0	.	1 kg Bromeisen entspricht mindestens 100 kg Carnallit.
Hartsalz von Bleicherode	0	0,1	Sylvin und Kieserit wurden nicht gesondert.
Sylvin des Hartsalzes von Neu-Staßfurt	.	0,4	Nur 4 kg untersucht. Die Zahl ist für 10 kg berechnet.
Kieserit des Hartsalzes von Neu-Staßfurt	.	0	.
Salzton von Carlsfund	.	0	Nur 10 kg geprüft.
Jüngeres Steinsalz von Neu-Staßfurt	.	0,075	.

Tabelle B.

Salzmineral	mg Jod gefunden in 10 kg
Seesalz von Berre	0,83
Sels mixtes von Berre	mehr als 1,03
Steinsalz von Kossow	1,7
Kainit von Kalusz	8,7
Hartsalz von Bleicherode	0,1
Sylvin des Hartsalzes von Neu-Staßfurt	0,4
Jüngeres Steinsalz	0,075

Die analytischen Ergebnisse der vorstehenden Arbeit über den Jodgehalt verschiedener Salzmineralien sind in Tabelle A zusammengestellt, in Tabelle B die positiven Befunde bezogen auf 10 kg des Salzes.

Während ein Jodgehalt des Seesalzes schon von Köttsdorfer[1]) festgestellt, und auch von dem Steinsalz von Kossow so viel bekannt war, daß es Jod „in nicht bestimmbaren Spuren“ enthält[2]), ist hier zum ersten Mal der verhältnismäßig beträchtliche Jodgehalt des Kainits von Kalusz aufgefunden und quantitativ ermittelt worden.

Ebenso konnten in folgenden deutschen Salzmineralien sehr geringe Jodmengen bestimmt werden: im Hartsalz von Bleicherode und im Hartsalz und jüngeren Steinsalz von Neu-Staßfurt.

Von wissenschaftlichem Interesse ist die festgestellte Tatsache, daß sich in dem Jodvorkommen eine Differenzierung zeigt, je nach der Art des Salzminerals: in 10 kg Carnallit von Kalusz war kein Jod nachweisbar, während in der gleichen Menge Kainit derselben Salzlagerstätte 8,7 mg Jod gefunden wurden. In dem Carnallit von Neu-Staßfurt ist in 10 kg kein Jod auffindbar, und auch in 100 kg wird, wie auf S. 29 f. gezeigt wurde, kein Jod nachzuweisen sein, während es sich im Sylvin des Hartsalzes anreichert.

Für das Vorkommen von Ammoniak in den Kalisalzlagern haben Biltz und Markus[3]) eine ähnliche Differenzierung festgestellt. Sie fanden, daß die Verbreitung des Ammoniaks dem Carnallitgehalt parallel

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. **17**, 305 (1878).

2) Ant. Schnabel, Chem. Untersuchungen der wichtigsten Roh-, Halb- und Endprodukte des österr. Salinenbetriebes. Wien 1904. S. 7.

3) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **62**, 184 (1909).

läuft. Dies ist zu erklären durch die Annahme, daß das Ammoniak als Ammoniumcarnallit vorliegt.

Weniger leicht verständlich ist die verschiedenartige Verbreitung des Jods. Zwar ist ein Jodcarnallit $KJ \cdot MgJ_2 \cdot 6H_2O$ dargestellt worden[1]), der ähnlich kristallisiert wie der Bromcarnallit. Aber H. E. Boeke[2]) hat nachgewiesen, daß der Jodcarnallit nicht wie Bromcarnallit Mischkristalle mit gewöhnlichem Carnallit bildet. Hiermit steht in Übereinstimmung, daß in der Tat im natürlichen Carnallit kein Jod aufzufinden war.

Nach Boeke sollen aber auch Kainit, Sylvin, Steinsalz keine Mischkristalle mit Jodid bilden. Indessen im galizischen Kainit und im deutschen Sylvin reichert sich tatsächlich das Jod an, und auch in einzelnen Steinsalzvorkommen ist es nachweisbar. In diesen Salzen muß also das Jod eine gewisse Affinität chemischer oder physikalischer Art besitzen. Der Satz von Boeke (l. c.): „Auch wenn das Zechsteinmeer jodidhaltig war..... kann kein Jod als Bestandteil der abgelagerten Salze gefunden werden", ist genau genommen nicht richtig.

Es sei schließlich auf zwei Schlußfolgerungen hingewiesen, welche sich für die Bildung der Salzlager aus meinen Untersuchungen ziehen lassen.

In den deutschen Salzmineralien ist nur etwa der zehnte Teil des Jodgehaltes vorhanden, welchen die beim Eindampfen von Meerwasser auskristallisierenden Salze aufweisen. Einem Jodgehalt von **0,83** mg in 10 kg Seesalz steht ein Gehalt von **0,075** mg Jod im jüngeren Steinsalz gegenüber; einem Gehalt von etwa **1,03** mg Jod in 10 kg „sels mixtes" ein Gehalt von **0,1** mg in 10 kg Hartsalz von Bleicherode. In den galizischen Ablagerungen, welche mit Wahrscheinlichkeit direkt aus Meerwasser hervorgegangen sind, ist der Jodgehalt noch bedeutend höher, als in den aus dem Mittelmeerwasser auskristallisierten Salzen; speziell im Kainit von Kalusz hat sich, wie gesagt, das Jod angereichert.

Im allgemeinen spricht der geringe Jodgehalt der deutschen Salze neben den anderen chemischen Gründen, welche E. Erdmann[3]) ausführlich dargelegt hat, entschieden dafür, daß sie ihre Entstehung nicht einer einfachen Einengung von Meerwasser verdanken.

---

1) O. Lerch, Journ. prakt. Chem. N. F. **28**, 338. A. de Schulten, Bull. Soc. chim. (Paris). (3) **23**, 158, (1900).

2) Zeitschr. f. Kristallogr. **45**, 388 (1908).

3) Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 1685 (1908), vergl. auch van t'Hoff, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Heft 2. S. 42 (1909).

Eine andere Schlußfolgerung noch läßt sich bei Betrachtung von Tabelle A ziehen.

Das sogenannte Hartsalz der deutschen Kalilager wird vielfach als sekundäres Umwandlungsprodukt aus kieserithaltigem Carnallit betrachtet.[1]) Man denkt es sich so entstanden, daß eindringendes Wasser das Chlormagnesium aus dem Carnallit herauswusch, und Chlorkalium und Kieserit, d. h. Hartsalz, zurückblieben.

Dieser Anschauung widerspricht nun die Tatsache, daß Hartsalz jodhaltig ist, Carnallit aber nicht. Dies zwingt geradezu zur Annahme einer primären Ausscheidung von Hartsalz, wenn man nicht die unwahrscheinliche Hypothese aufstellen will, daß der Carnallit durch jodhaltiges Wasser zersetzt wurde.

In gleicher Weise ist für den Kainit von Kalusz zu folgern, daß er nicht wohl sekundär aus dem dortigen Carnallit entstanden sein kann.

---

1) Vergl. E. Erdmann, Die Chemie und Industrie der Kalisalze, S. 81 ff. in „Deutschlands Kalibergbau“ Berlin 1907; ferner: Erdmann, Die Entstehung der Kalisalzlagerstätten, Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, speziell S. 1698 (1908).

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Karl Georg Roman Kraze, am 5. Mai 1886 zu Berlin, als Sohn des Bankbeamten Paul Kraze.

Nachdem ich drei Jahre Vorschulunterricht genossen, besuchte ich von 1895—1901 die V. Realschule in Berlin und trat 1901 ebendaselbst in die Friedrich-Werdersche Oberrealschule ein, die ich Michaelis 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ. — Von 1904 bis Ostern 1907 studierte ich auf der Technischen Hochschule Charlottenburg Chemie, und ging dann, nachdem ich das Verbandsexamen abgelegt hatte, nach Halle, um dort meine Studien zu beschließen.

Vorlesungen bezw. Praktika hörte ich bei folgenden Herren Dozenten: In Berlin: H. Erdmann, Hirschwald, v. Knorre, Liebermann, Miethe, Rubens, Zimmermann.

In Halle: Busse †, Ebbinghaus †, E. Erdmann, Goldschmidt, Holdefleiß, Luedecke, Menzer, Robert, Volhard, Vorländer.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.